

“十二五”普通高等教育本科规划教材

现代材料 测试技术实验

陶文宏 杨中喜 师瑞霞 主编



化学工业出版社

“十二五”普通高等教育本科规划教材

现代材料 测试技术实验

陶文宏 杨中喜 师瑞霞 主编



化学工业出版社

·北京·

本书包含了 X 射线衍射分析、电子显微分析、光学显微分析、专业岩相分析、热分析、红外光谱分析及 X 射线成分分析七类实验内容, 共计 22 个实验。书中较为详细地介绍了利用各种测试仪器进行材料测试分析的实验方法, 包括仪器的操作使用、调节方法步骤、实验数据处理方法、复杂图谱的解析程序、图像或图片上各种矿物的识别、实验操作时的注意事项及操作观察技巧等。

本书主要适用于材料科学与工程、材料物理与化学、复合材料与工程等专业本科生及研究生的学习使用, 也可作为与材料类相关专业的参考教材, 及厂矿企业工程技术人员的参考书籍。

图书在版编目 (CIP) 数据

现代材料测试技术实验/陶文宏、杨中喜、师瑞青
主编. —北京: 化学工业出版社, 2014.9

“十二五”普通高等教育本科规划教材

ISBN 978-7-122-21368-6

I. ①现… II. ①陶…②杨…③师… III. ①工程材料-测试技术-实验-高等学校-教材 IV. ①TB3-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 161150 号

责任编辑: 杨 菁

文字编辑: 刘莉珺

责任校对: 宋 夏

装帧设计: 张 辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 7 $\frac{3}{4}$ 字数 188 千字 2014 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 20.00 元

版权所有 违者必究

前 言

现代材料测试技术课程是材料科学与工程类专业必修的专业技术基础课，主要讲授各种物相分析的基本原理和方法。该课程区别于其他课程的一个重要特点就是具有很强的实践性，要达到本课程的教学目的，需开设 1/3 以上课时的实验课，以使能真正地掌握物相分析的实验方法、数据处理、图谱解析的方法和步骤。《现代材料测试技术实验》就是为达上述目的，紧密配合《现代材料测试技术》教材课程而编写的一本配套的实验指导书，适用于材料科学与工程、复合材料及材料物理类专业的本专科学生使用，也可供从事物相分析与测试的人员及相关专业的教师及研究人员参考。

本书包含了 X 射线衍射分析、电子显微分析、光学显微分析、专业岩相分析、热分析、红外光谱分析及 X 射线成分分析七类实验内容，共计 22 个实验。书中较为详细地介绍了利用各种测试仪器进行材料测试分析的实验方法，包括仪器的操作使用、调节方法步骤、实验数据处理方法、复杂图谱的解析程序、图像或图片上各种矿物的识别、实验操作时的注意事项及操作观察技巧等。

本书由陶文宏、杨中喜、师瑞霞主编，第一章由杨中喜编写；第二章实验 1、2 由王英姿编写，实验 3、4 由师瑞霞编写；第三章及附录由陶文宏编写；第四章由陈亚明编写；第五章由屈雅编写；第六章由朱元娜编写；第七章由吴海涛编写。由于编者水平有限，书中疏漏和不当之处在所难免，恳请读者在使用过程中给予指正，并提出宝贵意见。

编者
2014 年 5 月

目 录

实验要求	1
第一章 X 射线衍射分析	2
实验 1 X 射线衍射仪的结构及操作	2
实验 2 X 射线衍射定性相分析	5
实验 3 X 射线衍射定量相分析	10
第二章 电子显微分析	14
实验 1 扫描电镜的结构、工作原理及操作	14
实验 2 扫描电镜的试样制备与图像观察	17
实验 3 透射电镜的工作原理、结构及操作	22
实验 4 透射电镜薄膜样品的制备及电子图像观察	24
第三章 光学显微分析	31
实验 1 偏光显微镜的认识与调校	31
实验 2 单偏光镜下的观察	36
实验 3 正交偏光镜下的观察	42
实验 4 锥光镜下的观察	49
实验 5 偏光镜下透明矿物的系统鉴定	55
第四章 专业岩相分析	57
实验 1 反光显微镜的认识与调校	57
实验 2 硅酸盐水泥熟料的显微结构分析	60
实验 3 高压电瓷岩相分析	64
第五章 热分析	67
实验 1 差热分析	67
实验 2 综合热分析	69
第六章 红外光谱分析	73
实验 1 红外光谱仪的结构、工作原理及操作	73
实验 2 红外光谱定性分析	78
实验 3 红外光谱定量分析	92
第七章 X 射线成分分析	96
实验 1 X 射线能谱仪成分分析	96
实验 2 X 射线荧光光谱仪成分分析	103
附录一 元素特征 X 射线的能量 $E(\text{eV})$ 和波长 $\lambda(\text{\AA})$ 一览表	107
附录二 常见矿物物相鉴定表	109
附录三 干涉色色谱表	117
参考文献	118

实 验 要 求

一、实验前必须按指定要求预习实验内容，复习课程相关内容。

二、实验课应精神集中，严格按操作规程进行，注意教材中提到的实验注意事项，避免事故发生。一旦有故障或损失，应及时报告指导教师，严禁擅自处理。

三、认真观察、测定和记录各种实验现象，并仔细加以分析思考。如有不明白的问题，及时与指导老师沟通。

四、遵守实验室规章制度，不要随意进入与实验无关的房间，不要摆弄与实验无关的器材，服从教师指导。

五、实验完毕后，应将仪器恢复原状，搞好清洁卫生，关好门、窗、水、电，方可离开实验室。

六、及时整理实验现象，处理、分析实验数据，认真完成实验报告。

第一章 X 射线衍射分析

实验 1 X 射线衍射仪的结构及操作

一、实验目的

1. 了解 X 射线衍射仪的结构与原理。
2. 掌握 X 射线衍射样品的制备方法。
3. 熟悉实验参数的选择和仪器操作，并通过实验得到一个 XRD 图谱。

二、实验原理

(一) 衍射仪的结构及原理

(1) 衍射仪是进行 X 射线衍射分析的重要设备，主要由 X 射线发生器、测角仪、记录仪和水冷却系统组成。新型的衍射仪还带有条件输入和数据处理系统。图 1-1 给出了 X 射线衍射仪结构示意图。

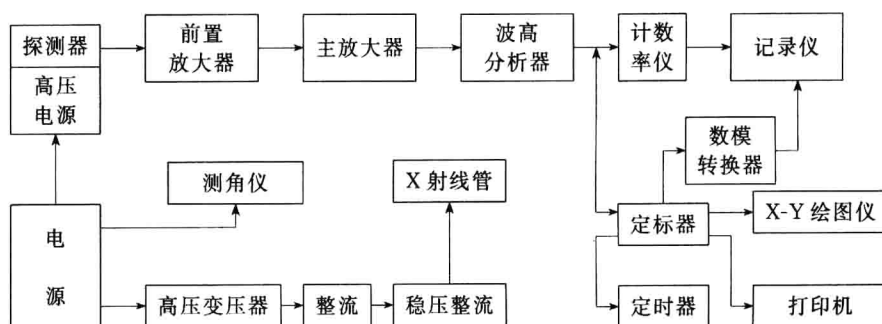


图 1-1 X 射线衍射仪结构示意图

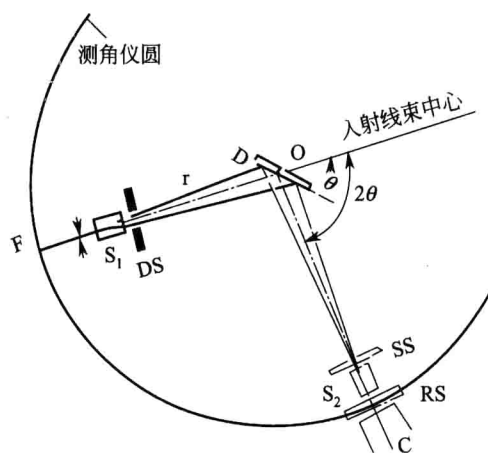


图 1-2 测角仪的结构

(2) X 射线发生器主要由高压控制系统和 X 射线管组成，它是产生 X 射线的装置，由 X 射线管发射出的 X 射线包括连续 X 射线光谱和特征 X 射线光谱，连续 X 射线光谱主要用于判断晶体的对称性和进行晶体定向的劳埃法，特征 X 射线用于进行晶体结构研究的旋转单体法和进行物相鉴定的粉末法。测角仪是衍射仪的重要部分，其光路图如图 1-2 所示。X 射线源焦点与计数管窗口分别位于测角仪圆周上，样品位于测角仪圆的正中心。在入射光路上有固定式索拉狭缝和可调式发射狭缝，在反射光路上也有固定式索拉狭缝和可调式防散射狭缝与接收狭缝。有的衍射仪还在

计数管前装有单色器。当给 X 射线管加以高压，产生的 X 射线经由发射狭缝射到样品上时，晶体中与样品表面平行的面网，在符合布拉格条件时即可产生衍射而被计数管接收。

当射线管和计数管在测角仪圆所在平面内扫描时,在某些角位置能满足布拉格条件的面网所产生的衍射线将被计数管依次记录并转换成电脉冲信号,经放大处理后通过记录仪描绘成衍射图。

(二) 衍射实验方法

X射线衍射实验方法包括样品制备、实验参数选择和样品测试。

1. 样品制备

在衍射仪法中,样品制作上的差异对衍射结果会产生很大的影响。因此,制备符合要求的样品,是衍射仪实验技术中的重要一环,通常制成平板状样品。衍射仪均附有表面平整光滑的玻璃或铝质的样品板,板上开有窗孔或不穿透的凹槽,样品放入其中进行测定。

(1) 粉晶样品的制备

- ① 将被测试样在玛瑙研钵中研成 $5\mu\text{m}$ 左右的细粉;
- ② 将适量研磨好的细粉填入凹槽,并用平整光滑的玻璃板将其压紧;
- ③ 将槽外或高出样品板面的多余粉末刮去,重新将样品压平,使样品表面与样品板面一样平齐光滑。

(2) 特殊样品的制备 对于金属、陶瓷、玻璃等一些不易研成粉末的样品,可先将其锯成窗孔大小,磨平一面,再用橡皮泥或石蜡将其固定在窗孔内。对于片状、纤维状或薄膜样品也可取窗孔大小直接嵌固在窗孔内。但固定在窗孔内的样品其平整表面必须与样品板平齐,并对着入射 X 射线。

2. 测量方式和实验参数选择

(1) 测量方式 衍射测量方式有连续扫描法和步进扫描法。

连续扫描法是由脉冲平均电路混合成电流起伏,而后用绘图记录仪描绘成相对强度随 2θ 变化的分布曲线。

步进扫描法是由定标器定时或定数测量,并由数据处理系统显示或打印,或由绘图仪描绘成强度随 2θ 变化的分布曲线。

不论是哪一种测量方式,快速扫描的情况下都能相当迅速地给出全部衍射花样,它适合于物质的预检,特别适用于对物质进行鉴定或定性估计。对衍射花样局部做非常慢的扫描,适合于精细区分衍射花样的细节和进行定量的测量。例如,混合物相的定量分析,精确的晶面间距测定,晶粒尺寸和点阵畸变的研究等。

(2) 实验参数选择

① 狭缝:狭缝的大小对衍射强度和分辨率都有影响。大狭缝可得到较大的衍射强度,但降低分辨率;小狭缝提高分辨率但损失强度,一般如需要提高强度时宜选取大些狭缝,需要高分辨率时宜选小些狭缝,尤其是接收狭缝对分辨率影响更大。每台衍射仪都配有各种狭缝以供选用。

② 时间常数和预置时间:连续扫描测量中采用时间常数,客观存在是指计数率仪中脉冲平均电路对脉冲响应的快慢程度。时间常数大,脉冲响应慢,对脉冲电流具有较大的平整作用,不易辨出电流随时间变化的细节,因而,强度线形相对光滑,峰形变宽,高度下降,峰形移向扫描方向;时间常数过大,还会引起线形不对称,使一条线形的后半部分拉宽。反之,时间常数小,能如实绘出计数脉冲到达速率的统计变化,易于分辨出电流时间变化的细节,使弱峰易于分辨,衍射线形和衍射强度更加真实。计数率仪均配有多种可供选择的时间常数。

步进扫描中采用预置时间来表示定标器一步之内的计数时间,起着与时间常数类似的作用。

用,也有多种可供选择的方式。

(3) 扫描速度和步宽 连续扫描中采用的扫描速度是指计数器转动的角速度。慢速扫描可使计数器在某衍射角度范围内停留的时间更长,接收的脉冲数目更多,使衍射数据更加可靠。但需要花费较长的时间,对于精细的测量应采用慢扫描,物相的预检或常规定性分析可采用快扫描,在实际应用中可根据测量需要选用不同的扫描速度。

步进扫描中用步宽来表示计数管每步扫描的角度,有多种方式表示扫描速度。

(三) 样品测量

1. 开机

- (1) 打开总电源和衍射仪稳压电源。
- (2) 启动冷却水循环机。
- (3) 启动计算机。
- (4) 启动主机测角仪部分:按下主机右侧电源开关。
- (5) 启动高压部分。

2. 实验

- (1) 打开 XRD Commander Measurement 快捷方式,启动扫描程序 D8 Adjust. exe。
- (2) 进入程序界面后,打开菜单 Diffractometer \ Init All Drivers 进行衍射驱动轴参数的初始化。

(3) 设置扫描参数

- ① 工作电压与电流:一般设为 40kV, 40mA。
 - ② 扫描范围:根据样品类型选择合适的扫描范围。
 - ③ 扫描步长 Increment: 自选。
 - ④ 扫描速度 Scanspeed: 自选。
 - ⑤ 扫描类型 Scantype: Continue (连续扫描) 与 Stepscan (步进扫描) 自选。
- (4) 点击 Start 按钮,开始采集数据,屏幕上实时显示 XRD 图谱;扫描过程中点击 Stop 按钮,结束扫描。
- (5) 选择菜单 File \ Save as...将原始数据存盘 (*.raw 格式)。

3. 关机

(四) 注意事项

1. 制样中应注意的问题

(1) 样品粉末的粗细:样品的粗细对衍射峰的强度有很大的影响。要使样品晶粒的平均粒径在 $5\mu\text{m}$ 左右,以保证有足够的晶粒参与衍射。并避免晶粒粗大、晶体的结晶完整、亚结构大或镶嵌块相互平行,使其反射能力降低,造成衰减作用,从而影响衍射强度。

(2) 样品的择优取向:具有片状或柱状完全解理的样品物质,其粉末一般都呈细片状,在制作样品过程中易于形成择优取向,形成定向排列,从而引起各衍射峰之间的相对强度发生明显变化,有的甚至是成倍地变化。对于此类物质,要想完全避免样品中粉末的择优取向,往往是难以做到的。不过,对粉末进行长时间(例如达 0.5h)的研磨,使之尽量细碎;制样时尽量轻压;必要时还可在样品粉末中掺和等体积的细粒硅胶;这些措施都能有助于减少择优取向。

2. 实验参数的选择

根据研究工作的需要选用不同的测量方式和选择不同的实验参数,记录的衍射图谱不同,因此在衍射图谱上必须标明主要的实验参数条件。

三、仪器设备

德国布鲁克 D8 ADVANCE 粉末衍射仪一台。

玛瑙研钵一个。

化学药品或实际样品若干。

四、实验内容

每组制备一个实验样品，选择适当的实验参数获得 XRD 图谱一张。

五、思考题

1. X 射线衍射仪由哪几部分构成？
2. 用 X 射线衍射仪进行测试，对样品有哪些要求？

实验 2 X 射线衍射定性相分析

一、实验目的

1. 熟悉 JCPDS 卡片及其检索方法。
2. 根据衍射图谱或数据，学会单物相鉴定方法。
3. 根据衍射图谱或数据，学会混合物相定性鉴定方法。

二、实验原理

(一) 定性分析的原理

由于粉晶法在不同的实验条件下总能得到一系列基本不变的衍射数据，因此借以进行物相分析的衍射数据都取自粉晶法，其方法就是将所得到的衍射数据（或图谱）与标准物质的衍射数据或图谱进行比较，如果两者能够吻合，这就表明样品与该标准物质是同一物相，从而便可作出鉴定。

1938 年，哈那瓦特（Hanawalt）等就开始收集和摄取各种已知衍射花样，将其衍射数据进行科学的整理和分类。1942 年，美国材料试验协会（ASTM）整理出版了卡片 1300 张，称之为 ASTM 卡片。从 1969 年起，由美国材料试验协会和英国、法国、加拿大等国家的有关单位共同组成了名为“粉末衍射标准联合委员会”（Joint Committee Powder Diffraction Standard, JCPDS）国际机构，专门负责收集、校订各种物质的衍射数据，将它们进行统一的分类和编号，编制成卡片出版，这种卡片组被命名为粉末衍射卡组（PDF）。

到 2000 年国际粉末衍射标准联合委员会（JCPDS）已出版近九万张粉末衍射卡片（PDF），并以每年约 2000 张的速度递增。现将 JCPDS 粉末衍射卡片（PDF）内容予以介绍（见表 1-1）。

表 1-1 JCPDS 粉末衍射卡片（PDF）的形式和内容

10					7			8		
D	1a	1b	1c	1d	d	I/I_0	hkl	d	I/I_0	hkl
I/I_0	2a	2b	2c	2d						
		3			9	9	9	9	9	9
		4								
		5								
		6								

第一部分：1a、1b、1c 为三根最强衍射线的晶面间距，1d 为本实验收集到的最大 d 值。

第二部分：2a、2b、2c、2d 为上述四根衍射线条的相对强度，并把最强峰定为 100（也有把最强峰定为 999 的）。

第三部分：衍射的实验条件数据。

第四部分：物相的晶体学数据。

第五部分：物性数据和光学、热学性质。

第六部分：化学分析、试样来源和简单化学性质。

第七部分：物相的名称和分子式，在分子式之后常有数字及大写英文字母。数字表示晶胞中的原子数，而英文字母则表示布拉菲点阵类型。

第八部分：矿物学名称和有机物结构式。

第九部分：所收集到的全部衍射的 d 、 I/I_0 和 hkl 值。有时还能见到如下字母，其所代表的意义如下。

b：宽化，模糊或漫散线；

d：双线；

n：并非所有资料都有的线；

nc：不是该晶胞的线；

ni：对给出的晶胞不能指标化的线；

β ：因 β 线存在或重叠而使强度不可靠的线；

fr：痕迹线；

±：可能是另一指数。

第十部分：PDF 卡片序号。

第十一部分：从 23 集起，卡片改为双面印刷，本栏所列数字指示反面卡片的号码，另外还有 PDF 卡片质量评定记号。

★：表示本卡片数据非常可靠；

i：表示本卡片数据比较可靠；

无：表示可靠性一般；

o：表示可靠性较差；

c：表示其数据是计算值。

（注：在光盘里如卡号后有 Deleted 出现表示该卡片已删除，另有新的卡片替代它。）

（二）PDF 卡片检索手册

目前通用的 PDF 粉末衍射卡片检索手册有哈那瓦特索引、芬克索引和字顺索引三种。

（1）哈那瓦特（Hanawalt）索引：该索引是按物质的 d 值的八强线排列，以物质的三条强线晶面间距为特征标志。其排列顺序为：八强线 d 值及强度、化学式和卡片号，样式如下所示。

★ 2.53_x 2.88_x 2.58_x 2.77₇ 1.66₅ 1.43₂ 1.95₂ 1.54₂ Zn₅In₂O₈ 20—1440

C 2.52_x 2.87₇ 2.60₇ 2.65₆ 3.12₆ 5.04₅ 3.18₃ 2.64₃ C₂H₂K₂O₆ 22—845

哈那瓦特索引的编制是按各种物质最强线 d 值的递减次序划分成 51 个小组（即 51 个晶面间距范围），每一小组第一个 d 值的变化范围都标注在哈那瓦特索引各页的书眉上，以便查阅。小组划分情况见表 1-2。

表 1-2 哈那瓦特数值检索手册分组

d 值变化范围/Å	每组 d 值间隔/Å	组 数
999.99~10.00	990	1
9.99~8.00	2	1
7.99~6.00	1	2
5.99~5.00	0.5	2
4.99~4.60	0.4	1
4.59~4.30	0.3	1
4.29~3.90	0.2	2
3.89~3.60	0.15	2
3.59~3.40	0.10	2
3.39~3.32	0.08	1
3.31~3.25	0.07	1
3.24~1.80	0.05	29
1.79~1.40	0.10	4
1.39~1.00	0.20	2
总 计		51

由于试样制备和实验条件的差异,可能使被测相的最强线并不一定是 JCPDS 卡片的最强线。在这种情况下,如果每个相在索引中只出现一次,就会给检索带来困难。为了增加寻找所需卡片的机会,在编制索引时,每一种物质的卡片至少出现一次,有的物质的卡片出现两次,有的出现三次,最多的出现四次。我们在查索引时,由于并不知道我们所要检索的物质的卡片出现几次,所以我们在编写可能的检索组时,一律编写四组,这四个检索组的编写如下。

若从强度上说: $d_1 > d_2 > d_3 > d_4 > d_5 > d_6 > d_7 > d_8$

- ① $d_1, d_2, d_3, d_4, d_5, d_6, d_7, d_8$
- ② $d_2, d_1, d_3, d_4, d_5, d_6, d_7, d_8$
- ③ $d_3, d_1, d_2, d_4, d_5, d_6, d_7, d_8$
- ④ $d_4, d_1, d_2, d_3, d_5, d_6, d_7, d_8$

(2) 芬克索引:该索引和哈那瓦特索引一样都属数值索引,它是以每种物质的八强线的晶面间距 d 值从大到小依次排列,将 4 个强峰的 d 值印成黑体,这 4 个峰轮流为首,改变次序时首尾相接。其排列次序为:八强线的 d 值及相对强度、化学式和卡片号,样式如下所示。

i **5.39₅** **3.43_x** **3.39_x** 2.69₄ 2.54₅ **2.21₆** 2.12₃ 1.52₄ Al₆Si₂O₁₃ 15—776
i **3.43_x** **3.39_x** 2.69₄ 2.54₅ **2.21₆** 2.12₃ 1.52₄ **5.39₅** Al₆Si₂O₁₃ 15—776
i **3.39** 2.69₄ 2.54₅ **2.21₆** 2.12₃ 1.52₄ **5.39₅** **3.43_x** Al₆Si₂O₁₃ 15—776
i **2.21₆** 2.12₃ 1.52₄ **5.39₅** **3.43_x** **3.39_x** 2.69₄ 2.54₅ Al₆Si₂O₁₃ 15—776

我们在编写可能的检索组时,也应该编写四个检索组,这四个检索组的编写如下。

若从 d 值大小上说: $d_1 > d_2 > d_3 > d_4 > d_5 > d_6 > d_7 > d_8$;

从强度上说: $d_2 > d_5 > d_1 > d_3 > d_6 > d_4 > d_8 > d_7$ 。

- ① $d_2, d_3, d_4, d_5, d_6, d_7, d_8, d_1$
- ② $d_5, d_6, d_7, d_8, d_1, d_2, d_3, d_4$
- ③ $d_1, d_2, d_3, d_4, d_5, d_6, d_7, d_8$
- ④ $d_3, d_4, d_5, d_6, d_7, d_8, d_1, d_2$

(3) 字顺索引：该索引是以物质英文名称的字母顺序排列的。每一个物质占一个条目，每条依次列有该物质的英文名称、化学式、三强线 d 值和相对强度及卡片号。变换物质的英文名称关键词的顺序可使一种物相在字母检索手册中多次出现。如硅铝化合物 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 在字母检索手册中出现两次，其样式如下所示。

i Aluminum Silicate $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 3.39_x 3.43_x 2.21₆ 15—776

i Silicate Aluminum $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 3.39_x 3.43_x 2.21₆ 15—776

字顺索引又分无机物和有机物两部分。对于无机物，还有矿物名称检索，它是按化合物英文矿物名称字母排列的。如 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 矿物名为 Mullite，它在矿物检索中 M 字头区域出现。

有机化合物字母检索也有两种，一种是按化合物英文名称的字母排列的；另一种是分子式检索，是依照 C、H 两个元素的数目排序，以 C 为先，当 C 的数目相同时再按 H 的数目排列。若 C、H 都相同，则按分子式中其他元素的英文名称顺序排列。

当被检测物相的英文名称已知，欲确认在某体系中它是否存在时，应用字母检索是十分便利的。

(4) 光盘 PDF 卡片检索：只要知道该物质的元素、分子式、卡片号、三强线 d 值范围、物质的英文名称或矿物名等任何一个信息都可以迅速地把相关的卡片调出。可以减少许多烦琐的重复工作。而且还可以显示各种靶波长的 2θ 角，应用起来极为方便。

(三) 物相鉴定中应注意的问题

1. 单相矿物鉴定

实验所得出的衍射数据，往往与标准卡片上所列的衍射数据并不完全一致，通常只能是基本一致或相对地符合。尽管两者所研究的样品确实是同一种物相，也会是这样。因而，在数据对比时注意下列几点，可以有助于作出正确的判断。

(1) d 的数据比 I/I_0 数据重要。即实验数据与标准数据两者的 d 值必须很接近，一般要求其相对误差在 $\pm 1\%$ 以内。 I/I_0 值容许有较大的误差。这是因为面网间距 d 值是由晶体结构决定的，它是不会随实验条件的不同而改变的，只是在实验和测量过程中可能产生微小的误差。然而， I/I_0 值却会随实验条件（如靶的不同、制样方法的不同等）不同产生较大的变化。

(2) 强线比弱线重要，特别要重视 d 值大的强线。这是因为强线稳定也较易测得精确；而弱线强度低而不易察觉，判断准确位置也困难，有时还容易缺失。

(3) 若实测的衍射数据较卡片中的少几个弱线的衍射数据，不影响物相的鉴定。若实测的衍射数据较卡片中多几个弱线的衍射数据，说明有杂质混入，若多几个强线的衍射，说明该样品不是单相，而是多晶混合物。

2. 多相矿物鉴定

对于多晶混合物衍射图谱分析鉴定时应注意如下几点。

(1) 低角度线的的数据比高角度线的数据重要。这是因为，对于不同晶体来说，低角度线的 d 值相一致重叠的机会很少，而对于高角度线（即 d 值小的线），不同晶体间相互重叠机会增多，当使用波长较长的 X 射线时，将会使得一些 d 值较小的线不再出现，但低角度线总是存在。样品过细或结晶较差的，会导致高角度线的缺失，所以在对比衍射数据时，应较多地注重低角度线，即 d 值大的线。

(2) 强线比弱线重要，特别要重视 d 值大的强线。这是因为强线稳定也较易测得精确；

而弱线强度低而不易察觉,判断准确位置也困难,有时还容易缺失。

(3) 应重视矿物的特征线。矿物的特征线即不与其他物相重叠的固有衍射线,在衍射图谱中,这种特征线的出现就标志着混合物中存在着某种物相。有些结构相似的物相,例如某些黏土矿物,以及许多多型晶体,它们的粉晶衍射数据相互间往往大同小异,只有当某几根线同时存在时,才能肯定它是某个物相。这些线就是所谓的特征线。对于这些物相的鉴定,必须充分重视特征线。

(4) 在前面所提到的鉴定过程,也就是查表的具体手续,仅仅是从原理上来讲述的,而在实际鉴定过程中往往并不完全遵循。通常总是尽可能地先利用其他分析、鉴定手段,初步确定出样品可能是什么物相,将它局限于一定的范围内。从而即可直接查名称索引,找出有关的可能物相的卡片或表格来进行对比鉴定,而不一定要查数据索引。这样可以简化手续,而且也减少了盲目性,使所得出的结果更为可靠。同时,在最后作出鉴定时,还必须考虑到样品的其他特征,如形态、物理性质以及有关化学成分的分析数据等等,以便作出正确的判断。

三、实验仪器

德国布鲁克 D8 ACVANCE 粉末衍射仪一台及某物质的 X 射线衍射图谱。

JCPDS 卡片及索引。

计算机自动索引 (XRD 定性分析软件)。

四、实验内容

(一) 单物相定性分析实验

(1) 寻峰:获得衍射图后,测量衍射峰的 2θ , 计算出晶面间距 d 。测量每条衍射线的峰高,以最高的峰的强度作为 100,计算出每条衍射峰的相对强度 I/I_0 ,目前这项工作由数据评估软件自动获得。

(2) X 射线衍射图的打印,将寻峰完成的 X 射线衍射图打印出来。

(3) 在所有衍射峰中根据强度大小找出八条最强峰。

(4) 根据哈那瓦特索引方法和芬克索引方法分别写出检索组。

(5) 在哈那瓦特索引和芬克索引中分别查询符合的检索组,找出对应的卡片号及矿物名称(化学式)。

(6) 把待测相的所有衍射线的 d 值和 I/I_0 与卡片的数据进行对比,最后获得与实验数据基本吻合的卡片,卡片上所示物质即为待测相。

(二) 多相混合定性分析方法

(1) 多相分析中若混合物是已知的,无非是通过 X 射线衍射分析方法进行验证。在实际工作中也能经常遇到这种情况。

(2) 若多相混合物是未知且含量相近。则可从每个物相的 3 条强线考虑。

① 假若样品是两相混合物,从样品的衍射花样中选择 5 条相对强度最大的线来,显然,在这 5 条线中至少有 3 条是肯定属于同一个物相的。因此,若在此 5 条线中取 3 条进行组合,则共可得出十组不同的组合。其中至少有一组,其 3 条线都是属于同一个物相的。当逐组地将每一组数据与哈那瓦特索引中前 3 条线的数据进行对比,其中必可有一组数据与索引中的某一组数据基本相符。初步确定物相 A。

② 找到物相 A 的相应衍射数据表,如果鉴定无误,则表中所列的数据必定可为实验数

据所包含。至此，便已经鉴定出了一个物相。

③ 将这部分能核对上的数据，也就是属于第一个物相的数据，从整个实验数据中扣除。

④ 对所剩下的数据中再找出 3 条相对强度较强的线，用哈那瓦特索引进行比较，找到相对应的物相 B，并将剩余的衍射线与物相 B 的衍射数据进行对比，以最后确定物相 B。

假若样品是三相混合物，那么，开始时应选出 7 条最强线，并在此 7 条线中取 3 条进行组合，则在其中总会存在这样一组数据，它的 3 条线都是属于同一物相的。对该物相作出鉴定之后，把属于该物相的数据从整个实验数据中剔除，其后的工作便成为一个鉴定两相混合物的工作了。

假如样品是更多相的混合物时，鉴定方法的原理仍然不变，只是在最初需要选取更多的线以供进行组合之用。

⑤ 若多相混合物中各种物相的含量相差较大，就可按单相鉴定方法进行。因为物相的含量与其衍射强度成正比，这样占大量的那种物相，它的一组薄射线强度明显增强。那么，就可以根据 3 条强线定出量多的那种物相。把属于该物相的数据从整个数据中剔除。然后，再从剩余的数据中，找出在条强线定出含量较小的第二相。其他依次进行。这样鉴定必须是各种物相的含量相差大，否则，准确性也会有问题。

⑥ 若多相混合物的衍射花样中存在一些常见物相且具有特征衍射线，应重视特征线，可根据这些特征性强线把某些物相定出，剩余的衍射线就相对简单了。

当然在进行多相混合物的定性分析时要根据具体情况，尽量将 X 射线物相分析法和其他相分析法结合起来，灵活运用各种检索方法，最终达到各物相都能鉴别出来的目的。

五、思考题

1. X 射线衍射物相定性分析的原理是什么？
2. X 射线衍射定性相分析的注意事项有哪些？

实验 3 X 射线衍射定量相分析

一、实验目的

1. 熟悉 X 射线衍射定量相分析的基本原理。
2. 掌握 X 射线衍射定量相分析的一般实验技术。
3. 选定适当的定量分析方法测定一个二元混合物中各相含量。

二、实验原理

(一) 原理及普适公式

根据衍射强度与该物质参与衍射的体积或质量的增加而增加（非线性）的关系， n 相混合物中， j 相某衍射线的强度与参与衍射的该相的体积 V_j 或质量分数 W_j 的关系式表示为：

$$I_j = CK_j V_j / \rho \sum_{j=1}^n W_j \mu_{mj}$$

$$I_j = CK_j W_j / \rho_j \sum_{j=1}^n W_j \mu_{mj}$$

为定量分析普适公式（Alexander 定量分析公式），其中常数 C 为：

$$C = \frac{1}{32\pi r} I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \lambda^3 \times \frac{1}{2}$$

强度因子:

$$K_j = \frac{1}{\nu_0^2} F_{hkl}^2 P_{hkl} \frac{1 + k \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \times e^{-2M}$$

结构因子:

$$F_{hkl}^2 = \sum_{i=1}^n f_i e^{-2\pi i(hx_i + hy_i + lz_i)} \quad (i \text{ 为晶胞中原子})$$

公式中, 考虑原子热振动及吸收的影响, 因各相 μ 不同, 每相 V_j 或 W_j 的变化引起 μ_m 总体变化, 导致 $I_j \sim V_j$ 或 W_j 的非线性。

要求试样均匀、无织构、无限厚、晶粒足够小, 不存在消光及微吸收。

(二) 常用定量分析方法

由处理衍射强度与该物质 I_j 与总体质量吸收系数 μ_m 的不同引申出多种定量分析方法, 以满足实际需求。

1. 外标法

要纯标样, 它不加入到待测样中, 该法适用于大批量试样中某相定量测量。要求在相同的实验条件, 测选定的同一衍射线强度。

(1) 当 μ_m 均同 (同素异构)

$$I_j/I_{js} = (CK_j W_j / \rho_j \sum_{j=1}^n W_j \mu_{mj}) / (CK_j W_{js} / \rho_s \mu_{mjs}) = C' W_j / C' = W_j$$

因为 μ_m 均同, 对待测样相: $\sum W_j = 1$, 对纯相: $W_{js} = 1$

(2) 当 μ_m 不同时

① 对两相混合物 i, j , 用 j 相作外标可导出

$$W_j = I_j \mu_{mj} / [I_{js} \mu_{mj} - I_j (\mu_{mj} - \mu_{mi})]$$

其中 μ_{mi}, μ_{mj} 已知, I_j 和 I_{js} 可测, 从而可计算出 j 相在混合相中的质量分数 ω_j , 如 $\mu_{mj} = \mu_{mi}$ 即为上例。

② 可配制三个以上不同 j 相含量试样, 则 I_j 及纯相 j 相的 I_{js} (同一衍射线) 作曲线 $I_j/I_{js} \sim W_j$ 可求 W_j 。

对多相试样欲求关心的相, 均可按②类同处理。

2. 内标法

待测试样为 n 相, μ_{mj} 不同, 加恒量 W_s 的标样到混合样中的定量方法。

标样可选 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZnO , KCl , LiF , CaF_2 , MgO , SiO_2 , CaCO_3 , NaCl 或 NiO 之一。

优选吸收系数与颗粒大小相近, 衍射线不重叠的作标样。

混合试样中 i 相某衍射线积分强度:

$$I_i = CK_i W'_i / \rho_i \sum_{j=1}^{n+1} W_j \mu_{mj}$$

混合试样中 s 相

$$I_s = CK_s W_s / \rho_s \sum_{j=1}^{n+1} W_j \mu_{mj}$$

待测相中 i 相质量分数 W_i , 加入样标样 s 相后, i 相的质量分数为:

$$W'_i = (1 - W_s) W_i$$

$$I_i/I_s = K_i W'_i \rho_s / K_s \rho_i W_s = K_i W_i (1 - W_s) \rho_s / K_s \rho_i W_s = K W_i$$

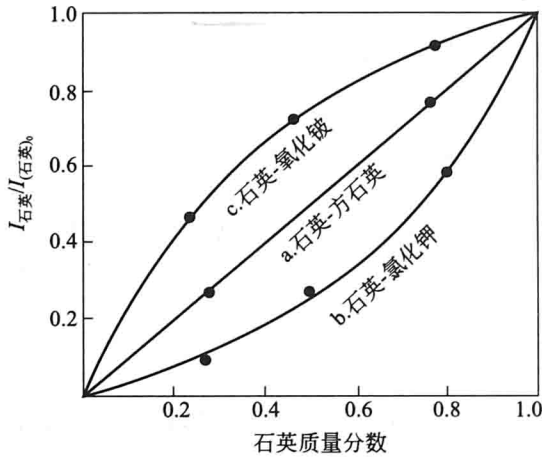


图 1-3 分析石英含量的定标曲线

因为 i 和 s 相物质已知, ρ_i 、 ρ_s 为常数, 当 λ 一定, 2θ (即 hkl 线一定)、 K 为常数, 所以成正比 $I_i/I_s \sim W_i$ 。通常配制三个以上已知 W_i 重量不等的试样, 且三个试样均加入恒定 W_s , 制 $I_i/I_s \sim W_i$ 定标曲线, 利用其来测 W_i 。例如分析石英含量的工作曲线如图 1-3 所示。

3. K 值法 (1974 年 F. H. Chang 创立)

它是内标法的发展, K 值与加入标样含量无关, 无需作定标曲线, 且 K 值易求, K 值法也称基体冲洗法。

原理:

$$I_j/I_s = \left[CK_j W'_j / \rho_j \sum_{j=1}^{n+1} W_j \mu_{mj} \right] / \left[CK_s W_s / \rho_s \sum_{j=1}^{n+1} W_j \mu_{mj} \right]$$

$$= \frac{K_j \rho_s}{K_s \rho_j} \times \frac{W'_j}{W_s} = K_j^j \frac{W'_j}{W_s}$$

因为 $W'_j = \frac{W_s}{K_s^j} \times \frac{I_j}{I_s}$ [$W_j = W'_j / (1 - W_s)$]

$K_s^j = \frac{K_j \rho_s}{K_s \rho_j} = K$ 称 j 相对标样 s 的 K 值

j 和 s 相物质已知, ρ_j 、 ρ_s 为常数, 当 λ 一定时 2θ (即衍射线选定) K_s^j 为恒定, 由上式可求 W'_j , 从而求出 W_j 。

$W'_j = \frac{W_s}{K_s^j} \times \frac{I_j}{I_s}$ 从而求出 W_j [$W_j = W'_j / (1 - W_s)$]

关于 K 值:

① K 值对一定相物质, 随选用的靶波长、选测衍射线而定, $K = f(s, j, \lambda, \theta)$, 只要 s 、 j 、 λ 、 θ 一定, K 为常数。

② 国标规定 以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (刚玉) 为标样, 测 s 和 j 相最强衍射线, 新测算的 K 值, 并列在 PDF2 卡右下角 $I/I_{cor} = ?$ 。

4. 直接对比法

不用外标或内标物质, 以同一试样中各相衍射强度直接对比进行分析, 常用于二元物相及同素异构体定量测定, 公式中的 K 因子需理论计算。

原理: n 相各相体积分数 V_i 在衍射仪下测量

$$I_i = CK_i V_i / \rho \sum_{i=1}^n W_i \mu_{mi} \quad (I = 1, 2, 3 \dots, n, \text{共 } n \text{ 个方程})$$

其中 $K_i = \frac{1}{V_0^2} F_{hkl}^2 P \left(\frac{1 + K \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) e^{-2M}$ 需计算出

$$I_i/I_j = K_i V_i / K_j V_j, \quad V_i = \frac{I_i}{I_j} \frac{K_j}{K_i} V_j, \quad \sum_{i=1}^n V_i = 1$$